

APPLICATION DE LA THERMOGRAVIMETRIE, DE L'ANALYSE  
THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET DE LA SPECTROGRAPHIE  
D'ABSORPTION INFRAROUGE A L'ETUDE DE LA REACTION  
ENTRE L'OXYDE DE CHROME(III) ET LES NITRATES ALCALINS

II. ÉTUDE QUANTITATIVE DES MÉLANGES SOLIDES  
BICHROMATE-CHROMATE-OXYDE DE CHROME(III)

COLETTE WADIER

*Laboratoire de Recherches micro-analytiques du C.N.R.S. Paris, France*

(Reçu le 15 février 1969)

Mixtures of chromate and dichromate were determined in the presence of chromium(III) by infrared spectroscopy and differential thermal analysis. Questions connected with the dissociation of potassium dichromate were also treated.

Dans un mémoire précédent [1], nous avons étudié l'oxydation du chrome(III) en chrome(VI) par les nitrates alcalins, à l'aide de l'analyse thermogravimétrique, de l'analyse thermique différentielle et de la spectrographie d'absorption infrarouge.

Nous avons observé que pour des températures inférieures à 700° et (ou) pour une quantité de nitrate insuffisante, l'oxydation est incomplète et conduit à des mélanges chromate-bichromate (sauf dans le cas du lithium, où l'on obtient toujours du chromate).

Nous avons tenté d'établir le rapport bichromate sur chromate dans ces mélanges et ce, à l'état solide, pour éviter la mise en solution entraînant des modifications des proportions relatives.

Deux techniques différentes (la spectrophotométrie d'absorption infrarouge et l'analyse thermique différentielle) nous ont permis d'obtenir une valeur approximative de la teneur en bichromate dans les mélanges.

La deuxième technique nous a permis, de plus, de préciser certains aspects de l'évolution thermique de mélanges  $K_2Cr_2O_7-K_2CrO_4-Cr_2O_3$ .

## I. Dosage par spectrophotométrie d'absorption infrarouge

### *Introduction*

Le spectre d'absorption infrarouge d'un mélange est formé de la superposition des spectres des constituants, à condition que ceux-ci ne réagissent pas les uns sur les autres. On caractérise chaque constituant par une ou plusieurs *bandes-clefs* choisies dans une région où les autres constituants sont transparents.

L'analyse quantitative repose sur la loi de Lambert-Beer, qui exprime que la densité optique, à une fréquence donnée, est proportionnelle à la concentration. Dans le cas d'un mélange formé de  $n$  constituants obéissant tous à la loi de Beer, on utilise la loi d'additivité des densités optiques.

Ceci est valable quel que soit l'état de la substance (gaz, liquide ou solide). Cependant, dans le cas de solides, la loi de Beer est rarement suivie. Il faut mesurer la densité optique du mélange et la comparer à celles d'étalons convenablement choisis.

Différentes techniques sont proposées pour la mesure des densités optiques d'un mélange. La plus ancienne est la *méthode des lignes de base*. Elle consiste à faire choix d'une ligne de référence à partir de laquelle on fera la mesure de la densité optique du mélange. La forme du spectre sert de guide pour le tracé de la ligne de base. Une fois la ligne de base choisie, la densité optique s'obtient par simple mesure d'une longueur.

En supposant qu'il soit aisé de choisir la ligne de base, la méthode est alors rapide et présente l'avantage d'éliminer les éventuelles fluctuations de la source dans le domaine de fréquence étudié. Cependant, la densité optique ainsi mesurée n'est proportionnelle à la concentration et ne jouit de la propriété d'additivité que dans des cas restreints. La méthode des lignes de base est surtout intéressante dans le cas d'un dosage d'une impureté dans un produit de base.

Pirlot [2] a proposé une autre méthode qu'il a baptisée la *méthode des extinctions compensées*; elle présente l'avantage d'être applicable que la loi de Beer soit vérifiée ou non, et elle fait appel à une grandeur qui jouit de la propriété d'additivité. Cette méthode consiste à utiliser une combinaison linéaire des extinctions à deux fréquences déterminées. Pour un mélange donné, il faudra donc faire choix, pour chaque constituant, d'un couple de fréquences tel, que le constituant considéré contribue pratiquement seul à l'extinction compensée du mélange. Comme combinaison linéaire, on choisit, le plus souvent, la différence des extinctions aux deux fréquences choisies, soit:

$$Q = E(\nu_2) - E(\nu_1).$$

Nous avons utilisé ces deux méthodes pour le dosage des mélanges chromate-bichromate.

#### *Application à l'étude des mélanges chromate-bichromate*

##### a) *Choix des bandes-clefs*

Les différents mélanges prélevés au cours de l'étude thermique du système oxyde de chrome(III)-nitrate (dans le rapport 1 : 2) contiennent de l'oxyde de chrome(III) du chromate, du bichromate et, pour des températures assez basses, du nitrate.

Or, les bandes caractéristiques du nitrate se superposent à celles du bichromate entre 700 et 800  $\text{cm}^{-1}$  et gênent considérablement tout dosage. Cela nous a obligé à limiter notre étude aux mélanges ne contenant plus de nitrate.

De plus, nous n'avons étudié que les mélanges avec le potassium, étant donné que les mélanges avec le rubidium et le césium se comportent de façon analogue.

Dans ces conditions, considérons un mélange chromate-bichromate- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . D'après ce que nous avons vu précédemment [1], il n'y a qu'une possibilité de choix

de bandes-clefs caractéristiques du bichromate; il s'agit du couple  $762-795\text{ cm}^{-1}$ . Partout ailleurs les constituants se gênent mutuellement. Le dosage a donc été réalisé avec ces seules bandes du bichromate.

### b) Techniques opératoires

L'appareil utilisé est un spectromètre Beckman IR-12 qui permet d'enregistrer les spectres directement en densité optique. Nous avons choisi la technique des pastilles de bromure de potassium, qui est la plus appropriée pour les mesures quantitatives sur des solides.

Les pastilles ont été réalisées avec du bromure de potassium (soigneusement broyé et desséché), mélangé à la prise d'essai dans un mortier d'agate. Le mélange est ensuite transféré quantitativement dans le moule de pastillage, puis soumis pendant 5 minutes à une pression de 7 tonnes/cm<sup>2</sup>.

*Pastilles étalons* — Chacune des substances étalons ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) a été broyée pendant deux minutes dans un vibreur-broyeur, puis séchée à l'étuve.

Les mélanges étalons  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-\text{K}_2\text{CrO}_4$  contenant des teneurs de 25 à 60% en bichromate ont été effectués dans un mortier d'agate. Une étude préliminaire nous a permis de déterminer quelle était la concentration des mélanges dans le bromure de potassium conduisant à des densités optiques comprises entre 0.3 et 0.7. La concentration de 1 mg de mélange étalon dans 250 mg de bromure de potassium s'est montrée la plus favorable (la somme chromate + bichromate étant ainsi constante).

Les échantillons à doser contenant de 15 à 25% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , nous avons étudié l'influence de la teneur en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sur les étalons. Pour cela, chaque mg de mélange étalon a été additionné de quantités variables de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.1 à 0.3 mg). Les résultats obtenus sont différents de ceux relatifs aux étalons sans  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mais ne varient pas avec la concentration en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , du moins dans la gamme de concentration ci-dessus. Ceci nous a permis d'adopter la valeur moyenne de 0.2 mg que nous avons ajoutée à chaque mg de mélange étalon.

*Pastilles échantillons* — Les échantillons à doser ne contenant plus de nitrate sont les résidus recueillis à 600°, 660°, 750° et 850°, nommés respectivement échantillons I, II, III et IV. Ils ont été également broyés pendant deux minutes dans le vibreur-broyeur. Pour chacun de ces mélanges, nous connaissons le rapport Cr(III)/Cr(VI), d'après un dosage volumétrique et la teneur en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de chaque échantillon a pu ainsi être déterminée:

Echantillon	I	II	III	IV
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ %	24	17	14	15.5

Pour une comparaison valable des échantillons avec les étalons qui contiennent tous 1 mg de mélange chromate-bichromate, nous avons calculé d'après les pourcentages en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , quelles étaient les prises d'essai convenables pour chaque

échantillon (chaque prise d'essai devant contenir 1 mg de mélange chromate-bichromate).

Echantillon	I	II	III	IV
Prise d'essai en mg	1.3	1.2	1.15	1.17

Nous avons confectionné 5 pastilles pour chaque mélange étalon et chaque échantillon et les spectres ont été enregistrés entre  $650$  et  $850\text{ cm}^{-1}$ .

### c) Résultats expérimentaux

La forme du spectre au voisinage des bandes-clefs du bichromate ( $762$  et  $795\text{ cm}^{-1}$ ) nous a conduit à choisir trois lignes de base:

1. tangente menée au fond continu (Fig. 1 a) avec mesure effectuée à la fréquence  $762\text{ cm}^{-1}$ ;

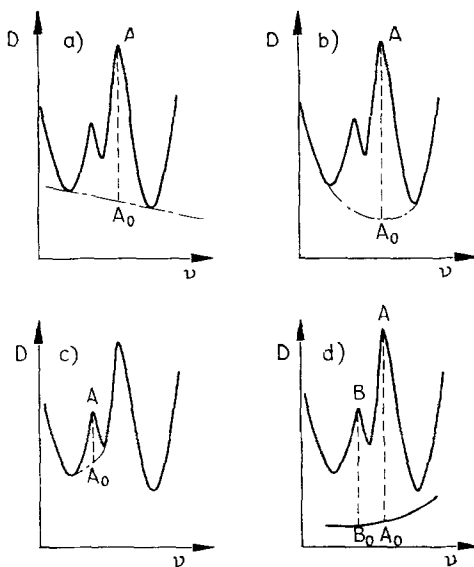


Fig. 1. Choix de la ligne de base dans le cas du dosage chromate-bichromate.  
( $D$  = densité optique,  $\nu$  = fréquence)

2. tracé hypothétique de ce que serait le fond continu sans les bandes du bichromate (Fig. 1 b) avec mesure effectuée à la fréquence  $762\text{ cm}^{-1}$ ;

3. tracé de la figure 1 c avec mesure effectuée à la fréquence  $795\text{ cm}^{-1}$ .

Ces différents procédés nous ont permis de tracer trois courbes d'étalonnage de la densité optique mesurée, en fonction du pourcentage de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (dans le mélange chromate-bichromate) (Fig. 2, courbes a, b, c).

Nous avons mesuré, par ailleurs (méthode de Pirlot ou des extinctions compensées), la différence des extinctions  $A_{A_0}$  et  $B_{B_0}$ , par rapport à un fond continu de KBr pur (qui n'est pas exactement parallèle au zéro de l'appareil) (Fig.1 *d*). Cela nous a conduit à la courbe d'étalonnage 2 *d*. Les résultats présentant une certaine dispersion, nous avons tracé des bandes et non des droites.

On a opéré sur les échantillons comme sur les étalons et les résultats sont rassemblés sur le tableau 1.

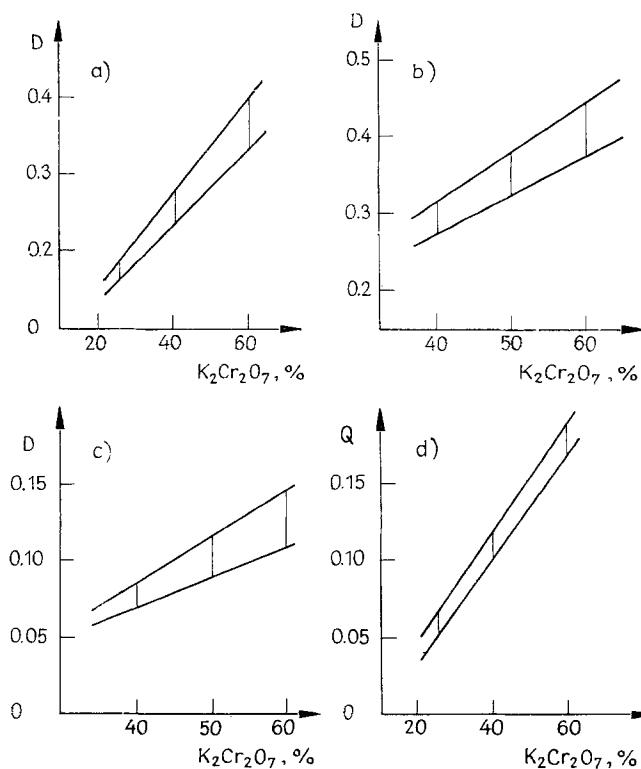


Fig. 2. Courbes d'étalonnage correspondant aux cas de la figure 1. ( $D$  = densité optique,  $Q$  = extinction compensée)

La comparaison de ces résultats montre que les différents procédés de mesure conduisent sensiblement aux mêmes valeurs de  $K_2Cr_2O_7$ , sauf dans le cas illustré en 1 *c* qui ne permet pas de différencier les échantillons I et II.

Toutefois, les mesures à l'aide des lignes de base sont peu reproductibles; le tracé est incertain et la mesure s'en ressent. C'est avec la méthode des extinctions compensées, qui ne met pas en jeu de tracé arbitraire, que les résultats présentent le moins de dispersion. Il semble déconseillé d'opérer le dosage sur la seule bande faible de  $795\text{ cm}^{-1}$ ; le mieux est de mesurer la différence des extinctions à  $762\text{ cm}^{-1}$  et  $795\text{ cm}^{-1}$  (Méthode de Pirlot).

Tableau 1

Echantillon		I	II	III	IV
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> % par la méthode des lignes de base	a	34 ± 7	38 ± 6	44 ± 10	51 ± 12
	b	36 ± 6	38 ± 6	45 ± 6	52 ± 10
	c	41 ± 8	41 ± 7	52 ± 6	61 ± 15
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> % par la méthode des extinctions compensées		36 ± 4	39 ± 4	43 ± 4	49 ± 6
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>		0.56 ± 0.1	0.64 ± 0.1	0.77 ± 0.07	1 ± 0.25

La méthode est longue et demande beaucoup de soins pour la préparation des pastilles. Si elle est peu précise, elle donne, cependant une valeur approximative du rapport bichromate sur chromate. Il nous a paru intéressant d'utiliser une autre technique de dosage pouvant confirmer ces résultats et peut être les améliorer.

## II. Dosage par analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle fournit non seulement la température à laquelle se produisent les phénomènes thermiques, mais encore l'amplitude de ces derniers. L'aire du pic est proportionnelle à la quantité de chaleur absorbée ou dégagée, qui est elle-même proportionnelle à la masse de l'échantillon. On peut donc utiliser l'analyse thermique différentielle pour doser une substance, en comparant l'aire d'un de ses pics de transformation à celles d'étalons.

Notre problème consiste à déterminer la proportion de bichromate dans un mélange bichromate-chromate-oxyde de chrome(III), dont on connaît la teneur en Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quel pic de transformation choisir? L'oxyde de chrome n'en donne aucun. La courbe d'analyse thermique différentielle du chromate de potassium présente un phénomène peu intense à 666° (transition cristalline) et un pic dû à la fusion à 970—980°. Or, à ces températures, le mélange ne serait plus identique à ce qu'il était au départ. Il faut choisir un phénomène à une température inférieure à 600° — température à laquelle nous avons recueilli le premier échantillon. On pourra donc adopter le pic correspondant à la fusion (ou à la cristallisation) du bichromate (vers 398°) ou de l'eutectique bichromate-chromate mis en évidence par Groschuff [3] à 393° (Fig. 3).

Pour mesurer l'aire du pic, il est nécessaire de bien déterminer la ligne de base. Le tracé de celle-ci est beaucoup plus précis dans le cas du pic de cristallisation que dans celui de fusion (Fig. 4). Le profil du pic de fusion est surtout irrégulier quand on opère avec des mélanges contenant de l'oxyde de chrome(III), alors que

celui du pic de cristallisation est très net. De plus, nous avons observé que la surface du pic de fusion varie avec la vitesse d'échauffement; or il est très difficile de la maintenir rigoureusement constante d'un enregistrement à l'autre. Ces remarques nous ont conduit à choisir le pic de cristallisation.

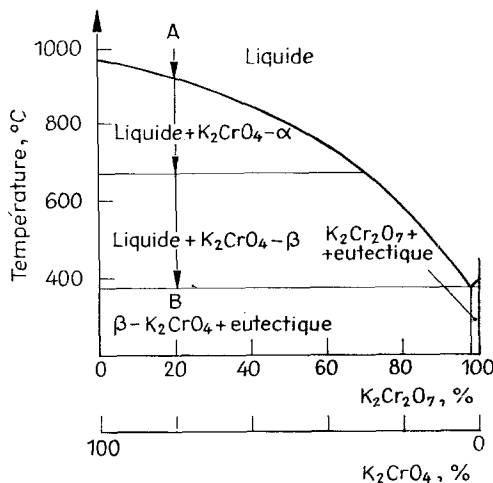


Fig. 3. Diagramme de phases du système  $K_2CrO_4-K_2Cr_2O_7$

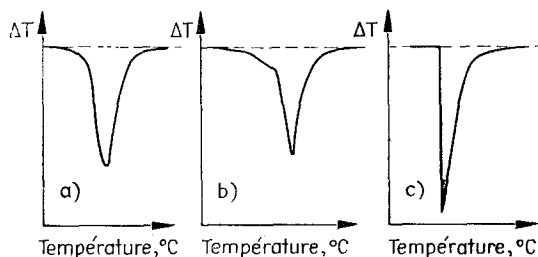


Fig. 4. a) Fusion de  $K_2Cr_2O_7$ ; b) Fusion de  $K_2Cr_2O_7$  en présence de  $Cr_2O_3$ ; c) Cristallisation de  $K_2Cr_2O_7$

### Techniques opératoires

L'appareil utilisé est un micro-analyseur "Bureau de Liaison" équipé avec un Micrograph Kipp et Zonen. Nous avons étalonné l'appareil à l'aide des pics de transition et de fusion du nitrate de potassium et du sulfate d'argent. Les valeurs trouvées sont reproductibles à  $1^\circ$  près.

Les conditions opératoires sont les suivantes: même creuset (de platine avec couvercle) pour les échantillons, même creuset pour la référence (alumine), vitesse de rotation du papier 144 cm/h, vitesse d'échauffement 9 ou  $15^\circ$ /mn, vitesse de refroidissement  $11^\circ$ /mn.

Tableau 2  
Surface d'un pic à la fusion

	1er cycle	2ème cycle	3ème cycle	Moyenne	Ecart moyen en %
Mesure n°1	68.9	65.9	69.2	$68 \pm 2$	3
— 2	68.9	65.7	68.3	$67.9 \pm 1.8$	2.6
— 3	68.1	65.1	70.6	$67.9 \pm 2.8$	4
Moyenne des mesures	$68.6 \pm 0.4$	$65.5 \pm 0.4$	$69.7 \pm 0.7$		
Ecart moyen en % dû au procédé de mesure de la surface	0.6	0.6	1		

Surface d'un pic à la cristallisation

	1er cycle	2ème cycle	3ème cycle	Moyenne	Ecart moyen en %
Mesure n°1	78.8	83.3	79.6	$80.5 \pm 2.2$	2.8
— 2	80.4	81.3	77.8	$79.8 \pm 1.7$	2.1
— 3	80.1	82.9	78.5	$80.5 \pm 2.2$	2.7
Moyenne des mesures	$79.7 \pm 0.8$	$82.5 \pm 1$	$78.6 \pm 0.9$		
Ecart moyen en % dû au procédé de mesure de la surface	1	1.2	1.1		

Pour améliorer la précision de la mesure, nous avons effectué *trois cycles* de chauffage et refroidissement pour chaque mélange considéré. Les pics reportés sur papier calque (papier Canson 4902 bis, 90—95 g/m<sup>2</sup>) ont été découpés et pesés. Chaque pic correspondant à un cycle a été reporté *trois fois*, ce qui fait *neuf mesures* pour un mélange donné. L'homogénéité du papier s'est trouvée vérifiée en pesant différentes surfaces connues, prélevées sur différentes feuilles d'un même bloc. Les variations relatives sont de l'ordre de 1%. Les variations obtenues d'un pic à l'autre (de deux cycles différents) sont plus élevées. Voici, par exemple, sur le tableau 2 les valeurs trouvées pour un mélange donné au cours de trois cycles successifs; elles montrent que la reproductibilité à la cristallisation est au moins égale, sinon meilleure que celle obtenue à la fusion.

Les mesures de surface nous ont servi d'une part à doser nos échantillons et, d'autre part, à étudier un mélange  $K_2Cr_2O_7-K_2CrO_4-Cr_2O_3$ , en fonction de la température.



*Dosage des mélanges*

*Mélanges étalons* — Nous avons utilisé les mélanges étalons (chromate-bichromate) déjà préparés pour les dosages par spectrophotométrie d'absorption infrarouge et contenant des teneurs de 25 à 60% en bichromate.

Une étude préliminaire a montré que l'addition d'oxyde de chrome(III) n'a pas d'influence sur la surface du pic de cristallisation du bichromate, du moins pour des teneurs n'excédant pas 20%. Cependant, comme les échantillons contiennent du  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dans des proportions connues (de 15 à 25%), il nous a semblé préférable d'en ajouter aux étalons (20%).

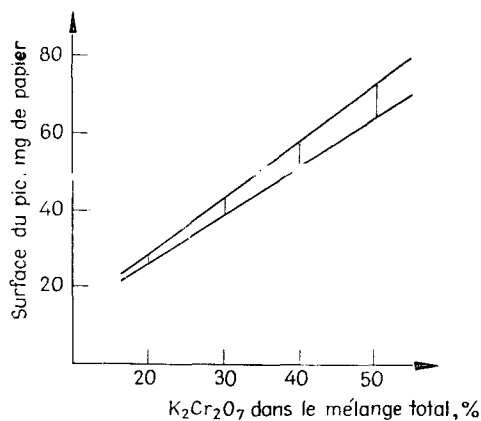


Fig. 5. Courbes d'étalonnage pour le dosage par ATD

La substance fondue ayant tendance à grimper le long des parois du creuset, nous avons dû limiter la prise d'essai à 3 mg et opérer avec une sensibilité de  $100 \mu\text{V}$  (vitesse d'échauffement de  $9^\circ/\text{mn}$ ).

La courbe d'étalonnage (Fig. 5) a été tracée en portant le pourcentage de bichromate dans le mélange ternaire en fonction de la surface du pic (en mg de papier). Les résultats présentent une certaine dispersion (erreur absolue  $\pm 3$ ) dont nous avons tenu compte dans le tracé de la courbe.

Les valeurs obtenues pour les échantillons comparées à celles de la courbe d'étalonnage nous ont conduit aux résultats résumés sur le tableau 3.

Nous allons maintenant comparer ces résultats à ceux relatifs au dosage par infrarouge. Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont très dispersées.

Les domaines de la méthode infrarouge se recouvrent en partie avec ceux de la méthode ATD, du moins pour les trois premiers échantillons. Pour l'échantillon IV, les mesures par ATD sont plus fortes que celles obtenues par infrarouge.

Tableau 3

Echantillon	I	II	III	IV
$K_2Cr_2O_7$ % dans le mélange total	$33 \pm 4$	$36 \pm 3$	$40 \pm 3$	$50 \pm 4$
$K_2Cr_2O_7$ % dans le mélange chromate- bichromate	$43 \pm 4$	$43 \pm 3$	$46 \pm 3$	$59 \pm 4$
$K_2Cr_2O_7/K_2CrO_4$	$0.75 \pm 0.13$	$0.78 \pm 0.12$	$0.88 \pm 0.12$	$1.45 \pm 0.25$

Echantillon	Dosage par infrarouge	Dosage par ATD
I	32—40%	39—47%
II	35—43	40—46
III	39—47	43—49
IV	43—55	55—63

Ces deux méthodes sont imprécises et ne conduisent qu'à une valeur très approximative du rapport bichromate/chromate. Ce sont donc des méthodes semi-quantitatives qui n'ont malheureusement pas la qualité que devraient présenter les méthodes de ce type, c'est-à-dire d'être rapides.

#### *Etude particulière d'un mélange bichromate-chromate-oxyde de chrome(III)*

Pour tenter d'expliquer les phénomènes complexes mis en jeu au-dessus de  $600^\circ$ , dans le mélange ternaire, phénomènes observés au cours de l'étude précédente [1], nous avons étudié l'évolution, en fonction de la température, du bichromate seul (les deux autres constituants pris séparément sont stables au-delà de  $1000^\circ$ ) et des constituants pris deux à deux.

Les conditions opératoires sont les suivantes: une prise d'essai de 1 mg (creuset couvert) est soumise à une série de cycles de chauffage et refroidissement, la température maximale d'un cycle étant supérieure à celle du cycle précédent. La vitesse d'échauffement est de  $15^\circ/mn$ . Pour chaque cycle, la surface des pics est mesurée selon la technique indiquée précédemment.

Ces mesures nous ont permis de suivre la variation de la surface du pic de cristallisation du bichromate en fonction de la température.

a) *Bichromate seul* — Nous savons que le bichromate de potassium fond vers  $398^{\circ}$  et se dissocie à partir de  $600^{\circ}$ , en donnant du chromate et de l'oxyde de chrome(III).

La surface du pic de cristallisation du bichromate a été mesurée après avoir porté la prise d'essai, successivement à  $450^{\circ}$ ,  $550^{\circ}$ ,  $600^{\circ}$ ,  $700^{\circ}$ ,  $800^{\circ}$  et  $900^{\circ}$  (Fig 6

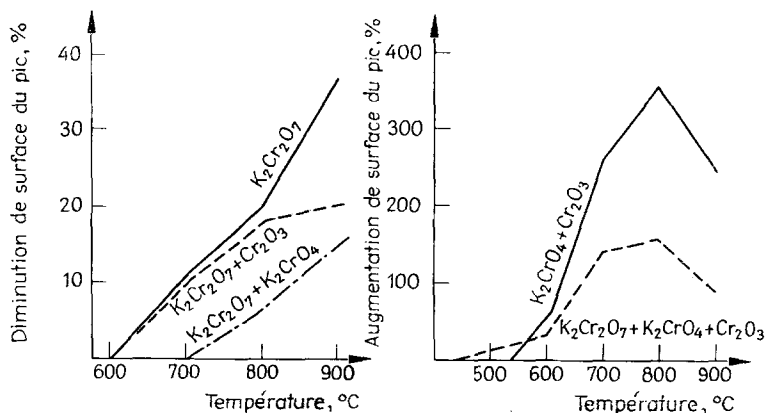


Fig. 6. et Fig. 7. Variations de la surface du pic de  $K_2Cr_2O_7$  en fonction de la température

et 7). La surface du pic considéré reste bien constante jusqu'à  $600^{\circ}$  (aux écarts près inhérents à la méthode), puis diminue quand la température s'élève. Toutes les surfaces mesurées sont rapportées à celle du pic avant  $600^{\circ}$  qui sert de pic de référence. Voici les résultats sur le tableau 4.

Tableau 4

		450—600°	700°	800°	900°
Surface du pic pour 1 mg de $K_2Cr_2O_7$	en mg de papier	$110.6 \pm 2$	98	89	70
	en $\mu V \cdot s$	$727 \pm 13$	644	585	460
Pourcentage de diminution de surface			11.3	19.5	36.8

b) *Mélange chromate-bichromate* — Le but de notre étude étant de suivre l'évolution du système entre  $600$  et  $900^{\circ}$ , il était indiqué de choisir les proportions du premier échantillon (recueilli, nous le rappelons, à  $600^{\circ}$ ) trouvées au cours du dosage par ATD. Nous avons donc étudié un mélange contenant 33 parties de  $K_2Cr_2O_7$  pour 42 parties de  $K_2CrO_4$  (ce qui correspond à 43% de  $K_2Cr_2O_7$  et 57% de  $K_2CrO_4$ ).

En opérant comme avec le bichromate seul et en prenant comme référence la surface du pic de cristallisation du bichromate au-dessous de  $600^{\circ}$ , nous n'avons pas observé de variation de surface jusqu'à  $700^{\circ}$ ; au-delà, la diminution relative de surface est moins rapide que dans le cas du bichromate pur (Tableau 5).

Tableau 5

		450–700°	800°	900°
Surface du pic rapportée à 1 mg de $K_2Cr_2O_7$ initial	en mg de papier	124.6 ± 3	116.5	105.6
	en $\mu V \cdot s$	820 ± 26	766	694
Pourcentage de diminution de surface			6.3	15

c) *Mélange bichromate-oxyde de chrome(III)* — Nous avons de même choisi les proportions présentes dans le premier échantillon, c'est-à-dire: 33 parties de  $K_2Cr_2O_7$  et 25 parties de  $Cr_2O_3$ .

Avec ce mélange, la surface du pic reste constante jusqu'à  $600^{\circ}$ , puis elle décroît rapidement jusqu'à  $800^{\circ}$ , enfin, entre 800 et  $900^{\circ}$ , la diminution relative de surface est très lente. (Tableau 6)

Tableau 6

		450–600°	700°	800°	900°
Surface du pic rapportée à 1 mg de $K_2Cr_2O_7$ initial	en mg de papier	133.4 ± 5	119.3	109.5	106.6
	en $\mu V \cdot s$	877 ± 33	785	720	700
Pourcentage de diminution de surface			10.6	18	20.3

d) *Mélange chromate-oxyde de chrome(III)* — Le mélange étudié comporte 42 parties de  $K_2CrO_4$  et 25 parties de  $Cr_2O_3$ .

Ce mélange chauffé à l'air nous a conduit aux résultats suivants:

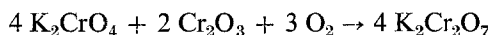
1. apparition du pic de fusion du bichromate après le cycle de  $540^{\circ}$ ;
2. puis augmentation de la surface du pic jusqu'au cycle de  $800^{\circ}$ ;
3. enfin, diminution de la surface du pic entre 800 et  $900^{\circ}$ .

Si nous prenons le pic apparu après le cycle de  $540^{\circ}$ , comme pic de référence, nous pouvons faire les comparaisons suivantes (Tableau 7).

Tableau 7

		450°	540°	610°	700°	800°	900°
Surface du pic de $K_2Cr_2O_7$	en mg de papier	néant	11.6	19.2	41.6	52.8	40.2
	en $\mu V \cdot s$	„	76	126	273	347	264
Pourcentage d'augmentation de surface				65	262	355	246

La formation de bichromate à partir de ce mélange pourrait correspondre à l'équation:



Pour vérifier si l'oxygène de l'air intervient bien dans la réaction, nous avons chauffé le mélange  $K_2CrO_4-Cr_2O_3$  en atmosphère d'azote, les autres conditions restant inchangées. La formation de bichromate n'est pas mise en évidence *même après 900°*. L'équation proposée semble donc justifiée.

e) *Mélange bichromate-chromate-oxyde de chrome(III)* — En prenant pour ce mélange les proportions correspondant à l'échantillon I, à savoir: 33 parties de  $K_2Cr_2O_7$ , 42 parties de  $K_2CrO_4$  et 25 parties de  $Cr_2O_3$ , les résultats sont comparables à ceux observés avec le mélange précédent; la surface du pic de cristallisation du bichromate croît jusqu'à 800° et diminue ensuite (Tableau 8).

Tableau 8

		440°	600°	700°	800°	900°
Surface du pic rapportée à 1 mg de $K_2Cr_2O_7$ initial	en mg de papier	124.6	167.9	314.5	321.8	236.3
	en $\mu V \cdot s$	820	1104	2068	2117	1554
Pourcentage d'augmentation de surface			34.7	142.5	158.4	89.3

Les courbes des figures 6 et 7 traduisent tous ces résultats.

*Détermination de la température du pic de fusion du bichromate de potassium et de l'eutectique bichromate-chromate*

Nous avons déjà signalé que la présence de l'oxyde de chrome(III) altère le profil du pic de fusion du bichromate et rend le pointé du début du phénomène assez imprécis. Ceci nous a conduit à suivre les variations de la température du début du pic et de celle de son maximum en fonction des constituants et de la température des cycles. Par ailleurs, Groschuff, déjà cité, a mis en évidence un

eutectique chromate-bichromate (Fig. 3), fondant à 393°, c'est-à-dire à une température très proche de celle de la fusion du bichromate pur (398°). Les résultats rassemblés sur le tableau suivant montrent:

- que la température de fusion du bichromate pur subit des variations dans nos conditions opératoires;
- que la présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  abaisse cette température;
- que la présence de chromate n'apporte pas de modification décelable.

Il est à noter cependant, que pour divers mélanges chromate-bichromate (50—50, 80—20, 90—10), on observe toujours un pic de fusion vers 385—390° et un pic dû à la transition cristalline du chromate à 670°. Il n'apparaît jamais de pic de fusion dû au chromate. Ces résultats sont compatibles avec ceux de Groschuff. En effet, considérons le diagramme de la figure 3 et refroidissons, par exemple, la solution correspondant au mélange 80—20 (chromate-bichromate); en A apparaissent les premiers cristaux de chromate: cependant, la cristallisation ne se faisant pas à température constante, le phénomène est trop étalé dans le temps pour être visible en analyse thermique différentielle. Par contre, on observe la transition cristalline (de la forme  $\alpha$  à la forme  $\beta$ ) qui se fait à température constante, puis la cristallisation (en B) de l'eutectique car le système est alors invariant.

Nos moyens d'étude ne nous ont cependant pas permis de déceler une différence de température entre la fusion du bichromate et celle de l'eutectique (Tableau 9)

Tableau 9

Températures du pic de fusion du bichromate et de l'eutectique dans les différents mélanges considérés (la première température correspond au début du phénomène et la deuxième à son maximum)

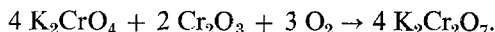
	450°	550°	600°	700°	800°	900°
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	394—401	389—398	389—397	385—395	385—395	385—395
	390—400	390—399	387—396	380—395	380—395	
	389—399	387—398	383—397	383—397	382—397	384—395
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — $\text{K}_2\text{CrO}_4$	392—397		389—397	388—397	386—397	384—395
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — $\text{Cr}_2\text{O}_3$	383—399	382—399	380—395	380—397	381—395	380—395
$\text{K}_2\text{CrO}_4$ — $\text{Cr}_2\text{O}_3$		377—395	384—395	384—396	383—396	380—395
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — $\text{K}_2\text{CrO}_4$ — $\text{Cr}_2\text{O}_3$	383—396	381—396	376—395	385—396	382—396	384—396
Echantillon I (600°)	381—395			382—397	381—397	382—397

### Conclusion

Le dosage du bichromate de potassium dans un mélange bichromate-chromate-oxyde de chrome(III) a été effectué à l'état solide à l'aide de deux techniques différentes: la spectrophotométrie d'absorption infrarouge et l'analyse thermique différentielle. Cette étude nous a conduit à des résultats semi-quantitatifs nous permettant, néanmoins, d'établir approximativement la teneur en bichromate des mélanges considérés.

De plus, l'étude par analyse thermique différentielle du bichromate seul ou en mélange avec le chromate et l'oxyde de chrome nous a permis de préciser certains aspects de sa dissociation:

- a) La présence de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ralentit la dissociation du bichromate à partir de  $800^\circ$ .
- b) Le bichromate se montre plus stable quand il est en mélange avec le chromate.
- c) Le système chromate-bichromate présente un point d'eutexie. La température de fusion de l'eutectique est très voisine de celle du bichromate pur; nos conditions opératoires ne nous ont pas permis de les différencier.
- d) Le mélange ternaire chromate-bichromate-oxyde de chrome(III) présente également un eutectique qui fond sensiblement à la même température que le précédent.
- e) Au cours de l'étude précédente, nous avons remarqué que pour les mélanges de rapport moléculaire 1 : 2 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  : nitrate), la teneur en chrome(VI) progresse jusque vers  $800^\circ$  bien que tout le nitrate soit consommé. L'étude comparative par ATD, dans l'air et dans l'azote, du mélange chromate-oxyde de chrome(III) a montré que l'oxygène de l'air intervenait au-dessus de  $500^\circ$  dans l'oxydation du chrome(III). Il se produit vraisemblablement la réaction:



Nous avons d'ailleurs observé que la teneur en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  était moins élevée dans les échantillons recueillis à plus haute température. En outre, les dosages par IR et ATD, malgré leur imprécision, montrent bien une augmentation de la teneur en bichromate pour ces mêmes échantillons: ce dernier se forme, en effet, au détriment du chromate.

### Bibliographie

1. C. WADIER, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 63.
2. G. PIRLOT, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 58 (1949) 28.
3. E. GROSCHUFF, *Z. anorg. Chem.*, 58 (1908) 102.

RÉSUMÉ — On dose, à l'état solide, des mélanges chromate-bichromate de potassium, à côté d'oxyde de chrome(III), par spectrophotométrie d'absorption infrarouge et par analyse thermique différentielle. Certains aspects de la dissociation du bichromate de potassium ont été mis en évidence.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wurde über die Bestimmung von Chromat-Bichromat Gemischen in fester Phase durch infrarote Spektroskopie und Differentialthermoanalyse in Gegenwart von Chrom(III) berichtet. Fragen der Dissoziation von Kaliumbichromat wurden ebenfalls erörtert.

Резюме — Методом инфракрасной спектроскопии и дифференциального термического анализа (ДТА) определен состав смеси хромата и бихромата в присутствии хрома (III). Исследовались также вопросы в связи с диссоциацией бихромата калия.